

LA METODICA PER LA DETERMINAZIONE DEI SALI NUTRITIVI ADOTTATA NELLE CROCIERE DELL'A.G.I. EFFETTUATE NEL MEDITERRANEO

per Armando FAGANELLI

Presso l'Istituto sperimentale talassografico di Trieste, nel periodo di tempo corrispondente alla fase di organizzazione e di preparazione delle crociere oceanografiche (1957-1960), stabilite nel quadro dell'Anno geofisico internazionale, sono state eseguite osservazioni e studi relativi alla metodica per la determinazione dei sali nutritivi nelle acque del Mediterraneo. In occasione della pubblicazione di un primo lavoro su tale argomento « Primi risultati relativi alla concentrazione dei sali nutritivi nelle acque del mare Mediterraneo centrale e mari adiacenti », riesce opportuno dare notizia di tali studi, chiarendo le ragioni che hanno determinato la scelta dei metodi adottati nella suddetta ricerca, e aggiungendo, a seconda dei casi, qualche notizia di dettaglio tecnico.

Le nostre osservazioni hanno riguardato i problemi del Si e del P inorganico, nonché l'azoto, nelle forme nitrosa, nitrica ed ammoniacale; poichè per la determinazione di tali elementi, i metodi più convenienti, a bordo di una nave, sono quelli colorimetrici, la nostra osservazione si è limitata a metodi di questo genere.

Silicio e Fosforo.

Per il silicio abbiamo esaminato i procedimenti stabiliti da DIENERT-WANDENBULKE (1923) con le modificazioni stabilite da ROBINSON-THOMSON (1948), quello di ARMSTRONG (1951) e di MULLIN-RILEY (1953).

Tra questi abbiamo scelto il primo poichè, malgrado il pregio di una maggior sensibilità, i metodi di Armstrong e di Mullin-Riley non sono esenti da inconvenienti. Quello di Armstrong infatti presenta la colorazione blu (dovuta alla riduzione dell'acido silicomolibdico con cloruro stannoso) affatto stabile nel tempo.

Tale fatto, secondo il parere di MULLIN-RILEY, e dovuto all'uso del cloruro stannoso che, se è energico come riduttore, è nello stesso tempo un reattivo ricco di inconvenienti e di azione non bene controllabile.

Migliore, sotto questo aspetto, è il metodo realizzato da Mullin-Riley, per cui viene adottato come riduttore il metolo (p. metilaminofenolo solfato); tuttavia la tecnica notevolmente più laboriosa (la necessità del riscaldamento dei campioni per 2 ore in bagno maria) non si è dimostrata compatibile con il complesso dei nostri lavori di bordo.

Pertanto il procedimento da noi seguito è quello tradizionale, con le modificazioni apportate da ROBINSON-THOMSON ai quali rimandiamo il lettore per il dettaglio.

In armonia con quanto osservato da ROBINSON-TUNG e CHOW, sulla lunghezza d'onda da usarsi per le operazioni fotometriche, abbiamo scelto il filtro S 42. Per ciò che concerne « l'effetto sale » noi abbiamo preferito riferirci direttamente a campioni di taratura preparati con acqua di mare artificiale.

Questo metodo, vecchio, ma buono, non ci ha mai dato alcuna preoccupazione, esso si è rivelato sempre pratico, rapido e sicuro.

Il grafico di taratura, ripetuto in tempi successivi, con reattivi rinnovati, ha sempre dato, praticamente, il medesimo indice di estinzione; gli errori di determinazione, nelle prove in bianco, sono sempre state inferiori al 5 %.

Per il fosforo abbiamo esaminato le metodiche di PROCTOR-HOOD (1954), BURTON-RILEY (1956), MURPHY-RILEY (1958).

La prima non ci è sembrata adatta per lavori di crociera.

Essa si basa sulla tecnica di BEREMBLUM-CHAIN per cui il complesso fosfomolibdico, prodotto per reazione tra il molibdato di ammonio e il fosforo presente nel campione, è estratto con alcool isobutilico; dato il minor volume del solvente, ne consegue una maggior concentrazione.

Il complesso fosfomolibdico viene ridotto con cloruro stannoso, nel solvente stesso.

A parte la difficoltà tecnica, dovuta ai processi di estrazione, lo stesso autore chiarisce che la riproducibilità del metodo non è buona e perciò la curva di taratura deve essere rifatta per ogni serie di analisi.

Nelle metodiche di Burton-Riley e Murphy-Riley, la sostituzione del riduttore tradizionale (Sn Cl_2), rispettivamente con il metolo e con l'acido ascorbico, stabilisce due ottimi procedimenti da laboratorio ma poco pratici se questi debbono essere eseguiti a bordo di navi non convenientemente attrezzate. In entrambi i casi, infatti, necessita riscaldare i campioni perchè l'azione riduttrice sia massima.

I due metodi si prestano anche a riserve di ordine teorico poichè la prolungata azione dell'acido solforico (a caldo) determina apporto di fosforo dalla dissoluzione di alcuni composti organici fosforati.

Anche per il fosforo, perciò, ci siamo limitati a seguire il metodo tradizionale di Denigés, tenendo conto, per il dettaglio, soprattutto delle istruzioni di ROBINSON-THOMSON (1948).

La concentrazione per la soluzione solforica di molibdato d'ammonio è quella stabilita dagli autori suddetti; la soluzione cloridrica di cloruro stannoso è stata invece preparata secondo le istruzioni del Kalle e volta per volta (nelle varie serie di analisi) rinnovata, essendo dubbiosi sulla conservabilità della medesima.

Le determinazioni fotometriche sono state effettuate con celle da 50 mm e con filtro S 72; per le operazioni di taratura ci siamo serviti di campioni ottenuti sia con H_2O ridistillata, sia con acqua di mare artificiale (sec. ROBINSON).

L'accuratezza della determinazione da noi raggiunta rientra in quella prevista dal Robinson (5-10%); naturalmente l'errore è massimo per le concentrazioni inferiori a 5 mg/m³.

L'uso di celle fotometriche di maggior lunghezza ci avrebbe consentito un più elevato grado di precisione dato che gli indici delle estinzioni, per campioni poveri di fosforo, anche con celle di 50 mm, cadono sotto i limiti fotometrici richiesti per assicurare un errore minimo. Purtroppo lo spettrofotometro da noi usato non consentiva l'impiego di celle più grandi e non avevamo altra alternativa se non quella di effettuare una comparazione diretta, visiva, a tutto svantaggio della precisione medesima.

Azoto nitroso-nitrico ed ammoniacale.

Nella determinazione dell'azoto nitroso, delle acque marine, per lo più viene seguito il metodo GRIESS-JLOSVAY (1894), basato sull'uso dell'acido sulfanilico (diazotazione) e della α naftilammina (copolazione), in soluzione acetica (metodo originale), o in soluzione cloridrica (modificazione di RIDER-MELLON — 1946).

La sensibilità è buona, tuttavia, bisogna fare attenzione alle interferenze della temperatura e salinità, sul tempo richiesto per la formazione dell'optimum di colore.

Per evitare tali complicazioni e per avere una ancor maggiore sensibilità, noi abbiamo seguito il procedimento di BENDSCHNEIDER-ROBINSON (1952) basato sull'uso dei reattivi di SHINN (1941): sulfanilammide e N-1-naftiletilendiammina.

Dato che tale metodo finora è stato adottato da pochissimi ricercatori, ed è ignorato in Italia, riteniamo di accennare brevemente al dettaglio della tecnica.

Il campione (50 cc) viene trattato con 1 cc di soluzione di sulfamilammide al 1% (la soluzione di sulfanilammide è fatta in HCl diluito al 50% in volume): dopo il periodo di tempo necessario per la diazotazione, che deve essere compreso tra 3' e 6', si aggiunge 1 cc di soluzione acquosa allo 0,1 di N-1-naftiletilendiammina cloridrata. Dopo 10', la colorazione raggiunge il suo massimo e viene fotometrata con celle da 10 o 20 mm usando il filtro S 55.

Gli errori che si possono constatare con tale procedimento, con una tecnica di lavoro affatto eccezionale, sono dell'1 o 2%.

La salinità e la temperatura non hanno alcuna influenza sulla intensità del colore, perciò il grafico di taratura può essere fatto semplicemente con campioni standard, ricavati in H₂O distillata.

La preparazione dei reattivi è quanto mai semplice e rapida e, nel rifare il grafico di taratura si ritroverà, praticamente, sempre il medesimo indice medio di estinzione; a tale proposito abbiamo tuttavia osservato che le soluzioni dei reattivi non debbono essere usate immediatamente, dopo il rinnovo, ma solamente 3 o 4 giorni più tardi.

Per il problema della determinazione dell'azoto nitrico, abbiamo trascurato i metodi diretti, essendo bene edotti, per pratica, dei numerosi inconvenienti che riguardano l'uso della stricnina ridotta o quello della difenilbenzidina.

Dei metodi indiretti, escludendo quelli basati sulla riduzione dei nitrati ad ammoniaca, data la complessità della esecuzione che richiede una tecnica realizzabile solo in un normale laboratorio, abbiamo scelto il procedimento di MULLIN-RILEY (1953), escludendo quello di HARROW (1891) e di FOYN (1951).

La tecnica di HARROW (1) (basata su una energica riduzione per cui i nitrati si riducono non solo a nitriti ma anche ad acido iponitroso e ad idrossilammia e su una successiva ossidazione per riportare allo stato di nitriti i suddetti composti) è stata seguita da qualche ricercatore (LEMOIGNE, MONGUILLON e DESVEAUX (1937), VATOVA (1956), con differenze affatto sostanziali rispetto al metodo originale.

Tale procedimento non convince dal punto di vista teorico. Le nostre prove non hanno avuto risultati positivi e del resto la tecnica non presentava quei caratteri di semplicità, rapidità e precisione necessari nel nostro caso.

I risultati riguardanti il metodo di Foyn (basato sulla riduzione dei nitrati per riscaldamento del campione contenente zinco granulare, per 90") sono apparsi troppo incerti perchè si potesse dare un qualsiasi affidamento ad un simile procedimento; dalle nostre prove è risultato che il processo di riduzione non è ne quantitativo né proporzionale.

Il metodo di Mullin-Riley, da noi adottato, consiste nella riduzione dei nitrati a nitriti mediante l'azione del solfato di idrazina in presenza di solfato di rame che agisce da catalizzatore. Nella tecnica noi abbiamo introdotta una modifica nel senso che, per la rivelazione dei nitriti, abbiamo sostituito l'uso del reattivo di Griess, con quello di Shinn. In tale modo abbiamo reso il procedimento più spedito e nello stesso tempo abbiamo sfruttato un reattivo più pronto e sensibile.

Nel dettaglio, la metodica da noi adottata è stato la seguente:
il campione, preso in ragione di 40 cc viene trattato con 2 cc di fenato sodico, in guisa che il

(1) La citazione bibliografica riguardante HARROW è incompleta perchè non siamo riusciti di entrare in possesso della relativa pubblicazione; per la tecnica di HARROW ci riferiamo a ciò che viene riportato da LEITHE W. (1957), *op. cit.*

pH del medesimo raggiunga un valore di 9,6, di seguito si aggiunge 1 cc di soluzione mista di solfato d'idrazina con solfato di rame. Il campione, chiuso in matraccio conico, della capacità di 200 cc, viene tenuto al buio per 24 ore, tempo necessario perchè avvenga la riduzione dei nitrati in nitriti.

Ripreso, il campione viene trattato prima con 2 cc di acetone, poi con 1 cc di sulfanilammide e 1 cc di N. 1 naftiletilendiammina ⁽¹⁾; infine, viene portato a 50 cc con aggiunta di H₂O distillata e mescolato convenientemente.

L'aggiunta dell'acetone serve sia per neutralizzare l'eccesso di solfato di idrazina, sia per impedire la precipitazione del composto azoico che si forma con i reattivi di Shinn; questi ultimi vanno aggiunti con la medesima tecnica vista nel caso dei nitriti.

La colorazione ha una stabilità massima e gli indici di estinzione, anche dopo 24 ore, variano in maniera inapprezzabile.

Le osservazioni fotometriche, eseguite con filtro S 55 hanno chiaramente dimostrato la validità della legge di Beer-Lambert.

L'esattezza del metodo, nei grafici di taratura, appare limitata al 3%.

Un particolare « effetto sale » è dovuto alla presenza dei vari ioni contenuti nell'acqua marina (soprattutto dell'ione Cl) nel senso che il potere di riduzione della soluzione solfato d'idrazina-solfato di rame è inferiore che non per le acque dolci.

Nella pratica, invece di riferirci ai fattori di correzione, stabiliti da MULLIN-RILEY per le varie salinità, noi abbiamo preferito basarci su tarature effettuate con campioni ricavati da acque marine superficiali, in cui l'azoto nitrico viene ridotto a tracce in seguito a prolungata conservazione in recipienti chiusi. (cfr. ATKINS).

Dobbiamo avvertire che anche il metodo di Mullin-Riley richiede particolari accorgimenti dei quali bisogna tener conto per ottenere un buon rendimento.

Anzitutto le operazioni di analisi debbono essere rigorosamente identiche a quelle con cui sono fatte le operazioni di taratura e ciò perchè la riduzione dei nitrati non è quantitativa, ma semplicemente proporzionale.

D'accordo con STRICKLAND, anche noi abbiamo constatato che l'efficacia della riduzione dei nitrati a nitriti è influenzata dalle dimensioni e dalla forma del recipiente in cui avviene tale operazione.

E' parimenti essenziale che la temperatura di riduzione rimanga praticamente costante, specialmente nelle prime ore di riduzione; l'optimum della riduzione si ha quando si operi nei limiti compresi tra 18° e 25°.

Un inconveniente è quello rappresentato dai nitriti presenti nelle acque assieme ai nitrati poichè nella riduzione anche i primi vengono parzialmente ridotti con passaggi ad acido iponitroso ed idrossilammia. Nel caso dell'acqua marina, date le minime quantità, non deriva alcun inconveniente pratico, ma nel caso di acque ricche di nitriti, la questione è ben diversa ed il problema di una esatta determinazione dell'azoto nitrico accanto a quello nitroso (acque lagunari e costiere) ci appare insoluto.

Per la determinazione dell'azoto ammoniacale era nostro intendimento di abbandonare i metodi tradizionali (BUCH-WITTING 1914-15 e WATTEMBERG 1929), basati sull'uso del reattivo di Nessler. Questo pure essendo un reattivo sensibilissimo per ciò che riguarda l'analisi qualitativa non riesce conveniente nel caso della quantitativa.

Non ci sembra opportuno di entrare in merito alla suddetta questione che deve essere nota a chi ha consuetudine di studi di chimica oceanografica, riportiamo soltanto l'autorevole parere del RILEY anche perchè possiamo affermare di dividerlo in pieno.

« Questi metodi, per quanto rapidi, posseggono scarsa precisione data la natura colloidale e la variabilità del colore prodotto dal reattivo di Nessler e data l'elevata alcalinità della soluzione cui è imputabile la scissione di uno o più composti azotati ».

(1) Reattivi preparati nella identica maniera vista per i nitriti.

Purtroppo l'esame degli altri metodi colorimetrici proposti da BULJAN (1951), RILEY (1953), ATKINS (1957), KOROLEFF (1960) non ha dato risultati positivi. Si tratta di procedimenti che richiedono una tecnica laboriosa non adatta per lavori da eseguirsi nel corso di una crociera.

I risultati non danno maggior affidamento di quelli ottenuti con l'impiego dei metodi da sostituirsi. In alcuni casi (BULJAN-KOROLEFF), per quanti tentativi si siano fatti, non siamo riusciti a riprodurre la tecnica in modo convincente (1) e ciò perchè, con ogni probabilità, nelle istruzioni degli autori, non sono espresse con chiarezza questioni di fondamentale importanza.

Cio premesso, piuttosto di rinunciare all'opportunità di esaminare il problema dell'azoto ammoniacale nelle acque del Mediterraneo, abbiamo dovuto ripiegare su uno dei due metodi tradizionali suddetti, e cioè su quello di WATTEMBERG che almeno ha il pregio di essere il più semplice e pratico.

Per il dettaglio tecnico rinviamo il lettore alla bibliografia, riteniamo invece opportuno chiarire come non corrisponda al vero il fatto affermato da NÜMANN (1949), secondo il quale i campioni trattati con le modalità del Wattemberg non si prestano ad una indagine fotometrica perchè affetti da un intorbidamento più o meno pronunciato.

Noi abbiamo osservato che quando l'aggiunta del sale di Seignette e dell'idrato di sodio (per solubilizzare gli ioni Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^{--} , e CO_3^{--}), è appropriata al tipo di acqua marina in esame, il campione è, e rimane perfettamente limpido (anche per giorni interi); a tale proposito FÖEYN (1950) stabilisce che tale aggiunta deve essere regolata in funzione della salinità.

Chiarito questo fatto, noi non abbiamo avuto dubbi sulla opportunità del metodo da noi scelto poichè quello di BUCH-WITTING (basato sulla neslerizzazione dell'acqua marina, liberata dagli ioni Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^{--} , e CO_3^{--} , mediante precipitazione) non offre alcun vantaggio in fatto di precisione. Al contrario, questo risulta, di parecchio più complicato nella elaborazione, soprattutto a causa del processo di precipitazione (che non può essere sostituito da centrifugazione) che richiede l'ambiente normale del laboratorio di terraferma.

All'esame delle varie metodiche, espone sommariamente in questo lavoro, hanno collaborato studiosi e tecnici dell'Istituto talassografico di Trieste.

A costoro e al Direttore dell'Istituto medesimo, prof. Mario PICOTTI va il ringraziamento dello scrivente per l'aiuto ed i consigli avuti.

RIASSUNTO

Viene data relazione sugli studi compiuti presso l'Istituto sperimentale talassografico di Trieste, per la scelta dei metodi adottati durante le crociere mediterranee dell'A.G.I., per la determinazione dei sali nutritivi.

Per il silicio ed il fosforo sono stati scelti i metodi tradizionali di DIENERT-WANDENBULKE (silicio) e DENIGES (fosforo) modificati da ROBINSON e THOMSON.

Per l'azoto nitroso è stato introdotto il metodo di BENDSCHNEIDER-ROBINSON, basato sull'uso dei reattivi di Shinn; per l'azoto nitrico il metodo indiretto, di Mullin-Riley, modificato con l'applicazione dei reattivi di Shinn al posto dell'acido sulfanilico e della α naftilammina.

Per l'azoto ammoniacale, malgrado il desiderio di evitare l'uso del reattivo di Nessler, ci si è dovuti limitare all'uso del procedimento di Wattemberg, dato che le altre tecniche proposte sono più complicate e non pervengono ad un maggior grado di precisione.

(1) Come noi anche STRICKLAND non è riuscito a riprodurre il metodo proposto da BULJAN (cfr. *op. cit.*).

RÉSUMÉ

L'auteur présente un rapport concernant les études effectuées, à l'Institut expérimental thalassographique de Trieste, pour choisir les méthodes qui ont été adoptées, pendant les croisières de l'A.G.I., dans la Mer méditerranée, pour la détermination des sels nutritifs.

Pour les silicium et le phosphore ont été choisies les méthodes traditionnelles de DIENERT-WANDENBULKE (silicium) et DENIGES (phosphore), modifiées par ROBINSON et THOMPSON.

Pour l'azote nitreux, on a adopté la méthode de BENDSCHNEIDER-ROBINSON, avec l'usage des réactifs de Shinn; pour l'azote nitrique, la méthode indirecte de MULLIN-RILEY, modifié avec l'emploi des réactifs de Shinn, au lieu de l'acide sulphanilique et de l' α naphtilamine.

Pour l'azote ammoniacal, malgré le désir de ne pas employer le réactif de Nessler, on a été obligés de suivre la méthode de WATTEMBERG, parce que les diverses techniques sont plus compliquées et n'atteignent pas un plus haut niveau de précision.

BIBLIOGRAFIA

- ARMSTRONG (F.A.Y.), 1951. — The determination of silicate in sea water. — *J. Mar. biol. Ass.*, p. 30-149.
- ATKINS (W.R.G.), 1923. — The phosphate content of fresh and salt water in its relationship to growth of the algal plankton. — *J. Mar. biol. Ass.*, p. 13-119.
- BENDSCHEINER (K.) and ROBINSON (R.Y.), 1952. — A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. — *J. Mar. Res. New Haven*, vol. 11, p. 87.
- BEREMBLUM (L.) and CHAIN (E.), 1933. — Studies on the colorimetric determination of phosphorus. — *Biochem. J.*, p. 32-286.
- BUCH (K.), 1929. — Ueber die Bestimmung von Stickstoffverbindungen und Phosphaten im Meerwasser. — *Rapp. et P.V. Cons. Explor. Mer*, p. 53-36.
- BULJAN (M.), 1951. — Note on a method for determination of ammonia in sea water. — *J. Mar. biol. Ass., U.K.*, vol. 30 (2), p. 227.
- BURTON (J.D.) and RILEY (J.P.), 1956. — Determination of soluble phosphate and total phosphorus in sea water and of total phosphorus in marine muds. — *Microchim.*, p. 1350.
- DENIGES (G.), 1920. — Réaction de coloration extrêmement sensible des phosphates et des arsénates. — *C.R. Acad. Sci., Paris*, 171, p. 802.
- DIENERT (F.) et WANDENBULKE (F.), 1923. — Sur le dosage de la silice dans les eaux. — *C.R. Acad. Sci. Paris*, 176, p. 1478.
- FØYEN (E.), 1950. — Ammonia determination on sea water. — *J. Cons. int. Explor. Mer*, p. 16-175.
— 1951. — Nitrogen determinations in sea water. — *Rep. Norw. Fisch. Mar. Invest.*, 9 (14).
- HARROW (G.), 1891. — *Y. Chem. Soc.*, 59, p. 320.
- KOROLEFF (F.), 1960. — Colorimetric determination of ammonia in sea water. — *Cons. int. Explor. Mer. — Hydrographical Conv.* n° 330 (non in stampa).
- LEITHE (W.), 1957. — Elemente der Fünften Hauptgruppe. Stickstoff. Handbuch der Analytischen Chemie B. 5a α Berlin.
- LEMOIGNE (M.), MONGUILLON (P.) et DESVEAUX (C.) 1937. — Caractérisation et microdosage des nitrates. — *Chem. Anal.*, p. 204-683.
- MALDURA (C.M.) 1952. — I fattori chimici nella valutazione dello stock biologico del Mediterraneo. — *Boll. Pesca Pisc. Idrobiol.* vol. 7, p. 117

- MULLIN (Y.B.) and RILEY (J.P.), 1955. — The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural water. — *Anal. Chim.*, acta 12, p. 162.
- MURPHY (J.) and RILEY (J.P.), 1958. — A single solution method for the determination of soluble phosphate in sea water. — *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* **37**, p. 9.
- NESSLER (J.), 1856. — Verhalten des Jodquecksilbers von Ammoniak und neue Reaktion auf Ammoniak. — *Chem. Zentralblatt. N. F.*, Bd. 27.
- NÜMANN (W.), 1949. — Kolorimetrische Methoden zur quantitativen Bestimmung von silikat und organische wie anorganische gebundene Phosphor und Stickstoffs im Meerwasser unter Benützung des Pulfrich Photometers. — *Disch. Hydr. Z.* 2-137.
- PROCTOR (C.M.) and WOOD (D.W.), 1954. — Determination of inorganic phosphat in sea water by an iso-butanol extration procedure. — *J. Mar. Res.* vol. **13**.
- RIDER (B.F.) and MELLON (M.G.), 1946. — Colorimetric determination of nitrite — *Industr. Engng. Chem. (Anal.)*, p. 18-86.
- ROBINSON (R.Y.) and THOMPSON (T.G.), 1948. — The determination of silicate in sea water. — *Y. Mar. Res.* 7, p. 49.
- 1948. — The determination of phosphate in sea water. — *Y. Mar. Res.*, 7, p. 33.
- SHINN (M.B.), 1941. — A colorimetric method for the determination of nitrite.— *Industr. Engng. Chem. (Anal.)*
- STRIKLAND (Y.D.H.) and AUSTIN (K.H.), 1958. — The direct estimation of ammonia in sea water with notes on « Reactive » Iron, Nitrate, and inorganic Phosphorus. — *Cons. Int. Explor. Mer*, **24**, p. 446.
- TUNG (D.), CHOW (W.) and ROBINSON (R.Y.), 1953. — Forms of Silicate Vailable for Colorimetric Determination Anal. — *Chem.* vol. **25** (4), p. 646.
- VATOVA (A.), 1956. — Il dosaggio dell'azoto nitrico nell'acqua di mare con l'elettrofotometro Elko. — *Nova Thalassia*, vol. **2** (5).
- WATTEMBERG (H.), 1929. — A simple method for the direct estimation of ammonia in sea water by the use of Nessler's reagent. — *Rapp. et P.V. Cons. int. Explor. Mer*, **53**, p. 108.
-

